

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-306259

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl.

C09J 4/06
 C08F 2/44
 C08F 2/48
 C08L 23/28
 // C08J 5/12

(21)Application number : 09-168116

(71)Applicant : TOKUYAMA SEKIYU KAGAKU KK
 SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 09.06.1997

(72)Inventor : KIMURA YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 08308455 Priority date : 19.11.1996 Priority country : JP
 09 70361 06.03.1997

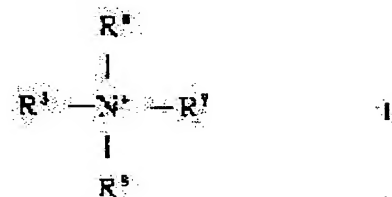
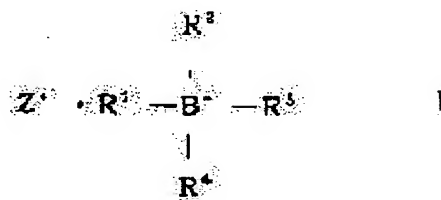
JP

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION, ADHESIVE USING THE SAME AND LAMINATED BODY THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of being adhered, pressed, and so on in a short time without pre-treating and heating and brought to be transparent by polymerization and useful for adhesives, inks, etc., by blending a chlorinated polyolefin, a specific coloring matter and a radical initiator with a polymerizable compound.

SOLUTION: This photopolymerizable composition comprises (A) a chlorinated polyolefin, (B) an organic cationic coloring matter (e.g. polymethine-based, diphenylmethane-based or triphenylmethane-based compound) having an absorption in a visible or near infrared regions and expressed by the formula D⁺ M⁻ (D⁺ is an organic cationic coloring matter; M⁻ is an organic or an inorganic anion) (C) a radical initiator [e.g. of formula I [R¹ to R⁴ are each an alkyl, an aryl, etc.; Z⁺ is an alkali metal ion, an alkaline-earth metal ion or a group of formula II (R⁵ to R⁸ are each R¹ to R⁴)] and (D) a compound having a polymerizable group [e.g. (meth)acryloyl].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-306259

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 J 4/06		C 0 9 J 4/06
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44 C
2/48		2/48
C 0 8 L 23/28		C 0 8 L 23/28
// C 0 8 J 5/12	C E S	C 0 8 J 5/12 C E S
審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 20 頁)		

(21) 出願番号	特願平9-168116	(71) 出願人	390016012 徳山石油化学株式会社 山口県新南陽市開成町4980番地
(22) 出願日	平成9年(1997)6月9日	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(31) 優先権主張番号	特願平8-308455	(72) 発明者	木村 義生 山口県新南陽市開成町4980番地徳山石油化学株式会社内
(32) 優先日	平8(1996)11月19日	(74) 代理人	弁理士 菊地 精一
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-70361		
(32) 優先日	平9(1997)3月6日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物、その接着剤及び積層体

(57) 【要約】

【課題】 プライマー処理などの樹脂の表面処理がなくてもまた加熱処理を必要とせずに接着、塗装等が可能な樹脂組成物、その接着剤及び接着した積層体を提供すること。

【解決手段】 塩素化ポリオレフィンと、一般式

(1) :

$D^+ \cdot M^-$

(式中、 D^+ は有機カチオン性色素であり、 M^- は有機または無機のアニオンである) で表される可視光または近赤外光領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物と、有機ホウ素化合物等のラジカル開始剤と重合可能な官能基を1つ以上有する化合物より構成される光重合性組成物、その組成物からなる接着剤及びその接着剤を用いて接着した積層体。

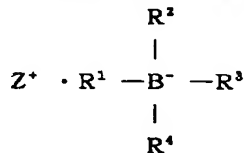
【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素化ポリオレフィンと、一般式
(1) :

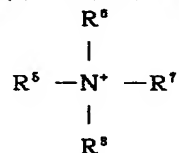


(式中、 D^+ は有機カチオン性色素であり、 M^- は有機または無機のアニオンである) で表される可視光または近赤外光領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物と、ラジカル開始剤と、重合可能な官能基を1つ以上有する化合物より構成される光重合性組成物。

【請求項2】 ラジカル開始剤が次の一般式(2) :



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれる基であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、また2個以上が結合して環状構造を形成してもよく、 Z^+ はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたは一般式(3) :



(式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 は水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれる基であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、また2個以上が結合して環状構造を形成してもよい) で表されるアンモニウムイオンである] で表される有機ホウ素化合物である請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項3】 重合可能な官能基を1つ以上有する化合物がエチレン性不飽和結合を有するものである請求項1または2記載の光重合性組成物。

【請求項4】 可視光または近赤外光領域に吸収を有する有機カチオン性色素がポリメチン系色素化合物、ジフェニルメタン系色素化合物及びトリフェニルメタン系色素化合物である請求項1〜3に記載の光重合性組成物。

【請求項5】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つを有する化合物がアクリロイル基、メタクリロイル基またはその両方を有する化合物である請求項1〜4に記載の光重合性組成物。

【請求項6】 請求項1〜5に記載の光重合性組成物からなる接着剤。

【請求項7】 接着する材料の少なくとも一方がポリオレフィン系樹脂またはポリ塩化ビニル樹脂である請求項

6記載の接着剤。

【請求項8】 請求項6からなる接着剤を用いて接着したポリオレフィン系積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性組成物に関するものであり、さらに詳しくは接着剤、充填剤、樹脂塗料、インクなどに利用可能な光重合性組成物に関するものであり、その組成物からなる接着剤及びその接着剤を用いて接着した積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン系樹脂は、高生産性で安価であり、デザインの自由度が大きく、軽量、防錆、耐薬品性、耐水性、耐熱性、耐衝撃性、良好な電気特性などの多くの優れた特性を有しており、自動車分野、家庭電気製品分野、コンテナ分野、包装分野、雑貨分野などで広く使用されている汎用樹脂である。特に、自動車分野では、軽量化、高級化志向などのニーズにより、例えばポリウレタンバンパーからポリプロピレンバンパーへの転換、衝撃吸収体として発泡ポリプロピレンの使用、内装部材、例えばドアトリム類やインストルメントパネルなどのABSからポリプロピレンへの転換などが進んでおり、家庭電気製品分野では、洗濯機用洗濯槽、冷蔵庫のトレイ部材、テレビジョンのバックカバー、スピーカーのハウジング、クーラーのハウジング、コンピュータのハウジングなどにポリプロピレンが多用されるようになってきている。

【0003】しかし、ポリオレフィン系樹脂は他のプラスチック(ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂など)に比べ結晶化率が高く、非極性であるため接着、塗装、印刷が困難であるという欠点を有していた。従来、ポリオレフィン系樹脂を接着、塗装、印刷しようとする、通常その樹脂表面を予めコロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などを施して樹脂表面を活性化し、またはプライマーを塗布し加熱乾燥して樹脂表面を活性化し、次いでこの活性化された樹脂表面に接着、塗装、印刷が行われている。また、プライマーを必要としない特殊な接着剤として粘着付与樹脂に塩素化ポリプロピレン溶液とアクリルエマルジョンを配合した接着剤が提案されている(特開平4-320474)。この接着剤は使用に当たっては100℃程度に加熱している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記の接着、塗装、印刷の通常の方法では、①ポリオレフィン系樹脂表面を改善するために予めコロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的表面処理が必要なこと、②プライマーを塗布し加熱乾燥させる必要があり、工程数が増すこと、③重合終了まで時間が長くなること、などの問題があった。またプライマーなしの前

記の特許の接着剤も塗布後加熱する必要があった。本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、その目的は、コロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的処理、プライマー処理などの樹脂の表面処理及び長時間を要する加熱重合を廃し、樹脂表面に直接接着剤、塗料、インクを塗布することが可能であり、しかも短時間の光照射を行うだけでポリオレフィン系樹脂に接着、塗装、印刷を行うことができ、しかも添加した有機カチオン性色素が消色し重合物が透明になる光重合性組成物等を提供することにある。また、塩素化ポリオレフィンを含んでいるためポリ塩化ビニル樹脂（塩素原子が規則的に配列したポリオレフィン樹脂）にも適用可能な光重合性組成物等を提供することにある。さらに、紫外線が使用できない材料にも適用可能な光重合性組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため本発明者は鋭意研究の結果、特定の光重合性組成物により加熱工程を要することなく、従来直接接着等が困難であったポリオレフィン系等の樹脂にも直接接着が可能であることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は塩素化ポリオレフィンと、一般式 $D^+ \cdot M^-$ （式中、 D^+ は有機カチオン性色素であり、 M^- は有機または無機のアニオンである）で表される可視光または近赤外光領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物と、ラジカル開始剤と、重合可能な官能基を1つ以上有する化合物からなる光重合性組成物、その接着剤及びその接着剤で接着したポリオレフィン系積層体である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の組成物は、基本的に塩素化ポリオレフィンと可視あるいは近赤外領域に吸収を有する上記の有機カチオン性色素化合物とラジカル開始剤と、重合可能な官能基を1つ以上有する化合物を成分として含んでいる。本発明の組成物は、ポリオレフィン系樹脂成形物及びポリ塩化ビニル樹脂成形物の表面に直接塗布し、塗布面に可視光または近赤外線領域の光を照射することにより、塗布層が消色し、重合することにより、接着、塗装、印刷を行うことができる。本発明の組成物は、コロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的処理、プライマー処理などの前処理がなくても、また可視光または近赤外線領域の光によって重合するので、例えば紫外線吸収剤を含むポリオレフィン系樹脂成形部材及びポリ塩化ビニル樹脂成形部材であっても、あるいは顔料を添加して着色した半透明のポリオレフィン系樹脂成形部材及びポリ塩化ビニル樹脂成形部材であっても、これらの紫外線吸収剤や顔料に阻害されることなく、またポリオレフィン系樹脂成形部材の色調を乱すことなく容易にかつ効果的に接着、塗装、印刷できる利点がある。

【0007】以下、本発明の組成物を構成する成分につ

いて詳しく説明する。本発明の組成物に用いることのできる塩素化ポリオレフィン、組成物に接着性、密着性等を付与するものであり、基本的には塩素化ポリオレフィンであればいずれのものも使用できる。この塩素化ポリオレフィンはアクリル変性、カルボン酸変性、ウレタンアクリル変性等であっても構わない。その他低分子量のポリ塩化ビニル及びそれらの変性物も本発明の塩素化ポリオレフィンに含めるものとする。

【0008】塩素化ポリオレフィンは一般的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ポリプロピレン- α -オレフィン共重合物（ α -オレフィンとはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ブタジエン、ペンタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、シクロペンテンまたは酢酸ビニルである）、エチレン-ブタジエン-プロピレン共重合物、エチレン-酢酸ビニル共重合物、天然ゴムまたは合成イソブレンゴムを水性懸濁状態あるいは四塩化炭素、ジクロロメタンなどの塩素系溶剤に溶解した状態で、無触媒あるいは触媒存在下または紫外線照射下、常圧下あるいは加圧下において常温～120℃で分子状塩素と接触させることにより得られる。特に好適に使用できるものは、塩素化率が5～50重量%の範囲内にある塩素化ポリオレフィンである。

【0009】また、アクリル変性塩素化ポリオレフィンは塩素化率が5～50重量%の上記塩素化ポリオレフィン（2種類以上の塩素化ポリオレフィンを含んでも構わない）をトルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶剤、エチルグリコールアセテート、メチルメトキシプロピオネートなどのグリコールエステル系溶剤で適当に希釈し、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシドなどの過氧化物系あるいはアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルパレロニトリルなどのアゾビス系の重合開始剤を添加した後加温し、アクリル系モノマーあるいはメタクリル系モノマーを徐々に加えながらグラフト共重合させるか、もしくは塩素化率が5～50重量%の上記塩素化ポリオレフィン（2種類以上の塩素化ポリオレフィンを含んでも構わない）とアクリル系モノマーあるいはメタクリル系モノマーを予め上記溶剤で適当に希釈し、重合開始剤を添加した後加温してグラフト重合させて得るか、あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ポリプロピレン- α -オレフィン共重合物（ α -オレフィンとはエチレン、1-

ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ブタジエン、ペンタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、シクロペンテンまたは酢酸ビニルである）、エチレン-ブタジエン-プロピレン共重合物、エチレン-酢酸ビニル共重合物、天然ゴムまたは合成イソプレンゴムをアクリル系モノマーあるいはメタクリル系モノマーと上記の方法に準じてグラフト重合しアクリル変性ポリオレフィンを得た後、上記の方法に準じて塩素化することによって得られる。特に好適に使用できるものは、塩素化率が5～50重量%、アクリル変性化率が5～60重量%の範囲内にあるアクリル変性塩素化ポリオレフィンである。

【0010】カルボン酸変性塩素化ポリオレフィン塩素化率が5～50重量%の上記塩素化ポリオレフィン

(2種類以上の塩素化ポリオレフィンを含んでいても構わない)をトルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールナドノアルコール系溶剤、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶剤、エチルグリコールアセテート、メチルメトキシプロピオネートなどのグリコールエステル系溶剤で適当に希釈し、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの過酸化物系あるいはアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾビス系の重合開始剤を添加した後加温し、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、フマル酸、アコニット酸、無水アコニット酸、イタコン酸、無水イタコン酸、メサコン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはその酸無水物を徐々に加えながらグラフト共重合させるか、あるいは塩素化率が5～50重量%の上記塩素化ポリオレフィン(2種類以上の塩素化ポリオレフィンを含んでいても構わない)とアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、フマル酸、アコニット酸、無水アコニット酸、イタコン酸、無水イタコン酸、メサコン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはその酸無水物を予め上記溶剤で適当に希釈し、重合開始剤を添加した後加温してグラフト重合させて得るか、あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ポリプロピレン- α -オレフィン共重合物(α -オレフィンとはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ブタジエン、ペンタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、シクロペンテンまたは酢酸ビニルである)、エチレン-ブタジエン-プロピレン共重合物、エチレン-酢酸ビニル共重合物、天然ゴムまたは合成イソプレンゴ

ムをアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、フマル酸、アコニット酸、無水アコニット酸、イタコン酸、無水イタコン酸、メサコン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはその酸無水物と上記の方法に準じてグラフト重合しカルボン酸変性ポリオレフィンを得た後、上記の方法に準じて塩素化することによって得られる。特に好適に使用できるものは、塩素化率が5～50重量%、カルボン酸変性化率が5～60重量%の範囲内にあるカルボン酸変性塩素化ポリオレフィンである。

【0011】ウレタンアクリル変性塩素化ポリオレフィンは上記のアクリル系あるいはメタクリル系モノマーに水酸基を有する化合物を使用して塩素化ポリオレフィン(2種類以上の塩素化ポリオレフィンを含んでいても構わない)とグラフト共重合させた後、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートなど有機イソシアネートで硬化させることにより得られる。特に好適に使用できるものは、塩素化率が5～50重量%、アクリル変性化率が5～60重量%、ウレタン化率が5～50重量%の範囲内にある塩素化ポリオレフィンである。

【0012】前記の塩素化ポリオレフィン、アクリル変性塩素化ポリオレフィン、ウレタンアクリル変性塩素化ポリオレフィン、カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンの市販品の例としては、以下の商品名のものなどがあ

30 ①無変性塩素化ポリプロピレン

スーパークロン773H、スーパークロン803L、スーパークロンL、スーパークロン814H、スーパークロン803MW、ハードレン14-LLB、ハードレン17-L、ハードレン35A。

②無変性塩素化ポリエチレン

スーパークロンS-309、エラスレン303A、エラスレン303B、エラスレン352F、エラスレン404B、エラスレン402NA、エラスレン303C、エラスレン452NA。

40 ③無変性塩素化ポリエチレン-酢酸ビニル共重合物

スーパークロンB

④アクリル変性塩素化ポリプロピレン

スーパークロン214、スーパークロン224H、スーパークロンS-699、ハードレンB-13、ハードレンB-2000、ハードレンB-4000。

⑤カルボン酸変性塩素化ポリプロピレン

スーパークロン822(マレイン酸変性)、スーパークロン892L(マレイン酸変性)、スーパークロン842LM(マレイン酸変性)、スーパークロン832L

50 (マレイン酸変性)、ハードレン13-MLJ、ハード

レン14-MLJ、ハードレンCY-9122P。
上記においてスーパークロンは日本製紙社製、ハードレンは東洋化成工業社製、エラスレンは昭和電工社製である。

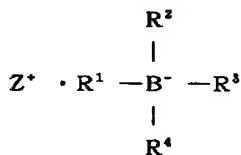
【0013】本発明の組成物に用いることのできる可視あるいは近赤外領域に吸収を有する前記有機カチオン性色素化合物は、ポリメチン系色素化合物、ジフェニルメタン系色素化合物またはトリフェニルメタン系色素化合物である。これらの群から適宜選択したものを、単独でも、または2種類以上を組合せても用いることができる。有機カチオン性色素化合物は光を吸収し、次いでラジカル開始剤と作用し、ラジカル開始剤をラジカル化するものである。本発明の目的に使用し得る前記の有機カチオン性色素の例は、例えば大河原編「色素ハンドブック」、講談社、345～417頁などに記載されている。本発明の目的に特に好適な有機カチオン性色素の例を、その最大吸収波長（ λ_{max} ）と共に表1に挙げる。ただし、本発明がこれらの色素に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0014】

【表1】

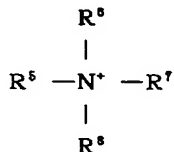
【0015】本発明の組成物に用いることのできるラジカル開始剤は基本的には前記有機カチオン性色素化合物が光を吸収して賦活し、それがラジカル開始剤と作用してラジカル開始剤がラジカル化するものであればよいが、最も好ましいラジカル開始剤は次の一般式（2）で示す有機ホウ素化合物である。

一般式（2）：



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれる基であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、また2個以上が結合して環状構造を形成してもよく、 Z^+ はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたは

一般式（3）：



（式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれる基であり、そ

れぞれ同じであっても異なってもよく、また2個以上が結合して環状構造を形成してもよい）で表されるアンモニウムイオンである】。

【0016】本発明に好適に用いることのできる有機ホウ素化合物の例としては、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-オクチルトリアニシルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-オクチルトリフェニルルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素、テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルシリルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-オクチルトリアニシルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-オクチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルシリルホウ素、テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素、テトラエチルアンモニウム テトラn-ブチルホウ素、トリメチル水素アンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、トリメチル水素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、トリエチル水素アンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、トリエチル水素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラ水素アンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラ水素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラ水素アンモニウム テトラフェニルホウ素、テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素、テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素、テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素、テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルシリルホウ素、ナトリウム n-ブチルトリフェニルホウ素、ナトリウム n-ブチルトリトリルホウ素、ナトリウム テトラフェニルホウ素、カリウム n-ブチルトリフェニルホウ素、カリウム n-ブチルトリトリルシウ素、カリウム テトラフェニルホウ素などを挙げるができる。

【0017】本発明に用いることのできる重合可能な官能基を1つ上する化合物は基本的には前記のラジカル開始剤によりラジカル重合できる化合物であればいずれのものも使用できるが、その中でエチレン性不飽和結合を有する化合物が好ましく、とりわけ分子中に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。本発明に好適に用いることのできる分子中に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリ

レート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、アクリロイルモルホリン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、トリシクロ

[5. 2. 1. O^{2.6}] デカニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノメチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノメチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ノニルフェノキシエチルメタクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、トリシクロ

[5. 2. 1. O^{2.6}] デカニルメタクリレート、グリンジルメタクリレート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクロキシプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、

ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールプロパントリメタクリレートなどを挙げることができる。

【0018】本発明の光重合性組成物において、前記の塩素化ポリオレフィンと可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物とラジカル開始剤と重合可能な官能基を1つ以上有する化合物との配合割合は、特に限定されるものではないが、塩素化ポリオレフィン（40重量%の固形分を含むトルエン等の溶媒を含む溶液として）100重量部当り、可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素化合物が0.05～5重量部の範囲内、さらに好ましくは0.1～2重量部の範囲内、ラジカル開始剤が0.1～10重量部の範囲内、さらに好ましくは0.2～5重量部の範囲内、重合可能な官能基を1つ以上有する化合物が5～100重量部の範囲内、さらに好ましくは10～70重量部の範囲内とすることが好ましい。可視あるいは近赤外領域に吸収を有する有機カチオン性色素及びラジカル開始剤が前記の範囲より少ないと、光活性が不十分となり重合不足になったり重合時間が長くなって不都合である。また、前記の範囲を越えて配合しても接着力、塗膜強度、印字安定性はあまり向上せず、コストが嵩む要因となる。重合可能な官能基を1つ以上有する化合物は本発明の組成物の塗布時の粘度を調整すると共に重合後の接着力、塗膜強度、印字安定性を向上させるために用いられるものである。この化合物が5重量部未満ではこれらの特性が不十分である。また100重量部を越えると塩素化ポリオレフィンの含有率が低くなり、接着力が下がる。

【0019】本発明の光重合性組成物には必要に応じて染料、顔料、紫外線吸収剤、増粘剤、チキソトロピー剤、沈殿防止剤、ツヤ消し剤、溶剤などを添加することができる。その他本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素充填剤などの添加物を含んでいてもよい。特にポリプロピレンには紫外線による劣化を防止するために紫外線吸収剤を配合することが多いが、本発明の組成物を重合するには可視光または赤外線を用いるので、紫外線吸収剤が配合されていてもこれによって重合が阻害されることはない。上記の成分を混合、攪拌して組成物とする。これを保存するには日光等を遮断した状態にしておけばよい。

【0020】本発明の光重合性組成物は、スクリーン印刷、平板印刷、凸版印刷、金属表面加工、インク、塗料、接着剤、パテなどの充填剤（封孔剤）などの用途に使用できる。これらの用途が適用される材料、製品としては合成樹脂成形物、鋼等の金属ガラス等のセラミックス、その他特に制限はなく、またこれらがガラス繊維、金属繊維、炭素繊維などによって強化されていてもよい。合成樹脂成形物にはその他フィラー（タルク、シリ

カゲル、アルミナ、炭素カルシウムなど）、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤などの添加剤を含んでいてもよい。これらの材料、製品の形状としては板、フィルム、シート、テープ、クロス等各種の形状のものが使用できる。本発明の組成物は上記のように各種の成形物等に適用できるが、なかでも従来直接接着等が困難であったポリオレフィン系樹脂成形物や塩素化ポリオレフィンと親和性が高い塩化ビニル樹脂成形物に好適に用いられ、例えば接着剤としてはこれらの樹脂成形物が少なくとも一方に有する材料の接着剤として特に有効である。

【0021】本発明の光重合性組成物は、可視光または近赤外線領域の光を照射すれば高感度に重合するため、光源としては、白熱球、ハロゲン球、キセノン球、クリプトン球、蛍光灯、LED、太陽光などがいずれも使用可能である。光強度や照射時間は、組成物塗布部の光透過度、光感度、厚みなどを考慮して実験的に決定される。本組成物は、コロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的表面処理やプライマー処理を必要とせず、また重合に際して光重合反応に多く用いられる紫外線を用いないので、工数・設備及び保安対策が軽微ですむ利点を有する。

【0022】次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。下記の実施例で用いる成分の名称と内容、ポリオレフィン系樹脂成形物及びポリ塩化ビニル樹脂成形物のメーカー名と型番、光源を以下に示す。塩素化ポリオレフィン：

スーパークロンL（塩素化率27.5%、固形分30%、残はトルエン、以下同じ）
 スーパークロン773H（塩素化率32%、固形分45%）
 スーパークロン822（塩素化率24.5%、固形分20%）
 スーパークロン803L（塩素化率26%、固形分30%）
 スーパークロンB（塩素化率27%、固形分20%）
 スーパークロン214（塩素化率12.8%、固形分40%）
 スーパークロン224H（塩素化率12.8%、固形分40%）
 ハードレン13-MLJ（塩素化率24%、固形分21%）
 ハードレン14-ML（塩素化率24%、固形分30%）
 ハードレンB-13（塩素化率16%、固形分30%）
 ハードレンB-2000（塩素化率14%、固形分35%）
 ハードレンB-4000（塩素化率25%、固形分40%）
 ハードレンCY-9122P（塩素化率21%、固形分

20%)

【0023】可視光または近赤外光領域に吸収を有する有機カチオン性色素：

ベーシックブルー9（メチレンブルー）；構造式は表1のD7を参照

ベーシックバイオレット3（クリスタルバイオレット）；構造式は表1のD14の $X=N(CH_3)_2$ を参照

10 ベーシックバイオレット10（ローダミンB）；構造式は表1のD9を参照

ベーシックオレンジ21（アストラゾンオレンジG）；構造式は表1のD4を参照

1, 1, 5, 5-テトラキス（4-ジエチルアミノフェニル）ペンタジエニリウム

パラトルエンスルホン酸；構造式は表1のD11を参照
 1, 1, 5, 5-テトラキス（4-ジエチルアミノフェニル）ペンタジエニリウム

n-ブチルトリフェニルホウ素；構造式は表1のD12を参照

20 【0024】ポリオレフィン系樹脂成形物及びポリ塩化ビニル樹脂成形物：

プロピレンホモポリマーのポリプロピレン樹脂（日本ポリオレフィン社製、MA410、以下「MA410」と記す）

プロピレンランダムポリマーのポリプロピレン樹脂（日本ポリオレフィン社製、MG410、以下「MG410」と記す）

30 プロピレンブロックコポリマーのポリプロピレン樹脂（日本ポリオレフィン社製、MK-459B、以下「MK459B」と記す）

高密度ポリエチレン樹脂（日本ポリオレフィン社製、S4002、以下「S4002」と記す）

硬質ポリ塩化ビニル樹脂（タキロン社製、S-604、以下「S-604」と記す）

軟質ポリ塩化ビニル樹脂（高藤化成社製タフニール、以下「タフニール」と記す）

片側ポリ塩化ビニルコーティング発泡ポリプロピレン（東レ社製ポリプロピレンペフ、以下「PPF」と記す）

40 【0025】鋼板：

ボンデ鋼板（新日本製鉄社製、以下「ボンデ鋼板」と記す）

ガラス：

ミクロスライドガラス（マツナミガラス社製、以下「ガラス」と記す）

光源：

赤外線ランプ（IR100V375WH、東芝ライテック社製、以下「IRランプ」と記す）

50 可視光ランプ（ハロゲンランプ100V200WH、波長370~900nm、以下「HRランプ」と記す）

13

可視光ランプ (RF110V180WH、松下電器産業社製、以下「VRランプ」と記す)

組成物の評価

上記の材料を接着し、その接着力を評価した。接着力は*

(実施例1)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロンL (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0.3
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.2
ジシクロペンテニルアクリレート	15
アクリロイルモルホリン	14

上記の組成物を用いて下記の組合せで前記材料の接着を行った。

(1) 樹脂成形物同士

(2) 樹脂成形物と鋼板

(3) 樹脂成形物とガラス

(4) 樹脂成形物と片側ポリ塩化ビニルコーティング発泡ポリプロピレン (発泡ポリプロピレン側を接着)

上記の(1)、(2)、(3)の樹脂成形物はMA410、MG410、S4002、S604、タフニールであり、(4)の樹脂成形物はMK459Bである。

【0027】接着は試料片(1cm×2.5cm)に上記組成物0.02gを塗布し、これに他の試料片を重ね※

(実施例2)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロンL (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0.2
クリスタルバイオレット (有機カチオン性色素)	0.1
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.2
ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート	20
アクリロイルモルホリン	14

上記の組成物を用い、実施例1と同様に接着した。ただし、照射ランプの種類と時間は以下のようにした。接着する樹脂成形物が共にMA410、MG410の場合はHRランプを用い、2分間、MA410、MG410と鋼板、ガラスの場合はIRランプで2分間、S4002

(実施例3)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロン822 (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0.3
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.0

14

*引張り剪断接着強度、JIS K6850に準じた(1cm/min.の引張り強度)。

【0026】

【実施例】

※圧着して挟んだ。これに10cmの距離から光を照射する。その条件は樹脂成形物の一方または双方がMA410、MG410の場合はIRランプを用い、1.5分間、S4002の場合はIRランプを用い、3.0分間、S604、タフニールの場合はHRランプを用い、2.0分間である。MK459Bの場合はIRランプを用い2.5分間である。なお、照射は樹脂成形物同士の接着の場合はどちら側から照射しても同じだが、樹脂成形物と鋼板、ガラス、片側ポリ塩化ビニルコーティング発泡ポリプロピレンをそれぞれ接着した場合はいずれも樹脂成形物の側から照射した。

【0028】

が一方または双方の場合はHRランプで3.5分間、S604、タフニールが一方または双方の場合はVRランプで2分間である。MK459Bの場合はIRランプを用い2.5分間である。

【0029】

15

ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート
アクリロイルモルホリン

16

15
10

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0030】

(実施例4)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロン773H (塩素化ポリオレフィン)	100
ローダミンB (有機カチオン性色素)	0.4
テトラエチルアンモニウム n-オクチルトリアニシルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.6
トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デカニルアクリレート	30
アクリロイルモルホリン	18

接着は実施例2と同様に行った。結果を表2に示す。

【0031】

(実施例5)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロン803L (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェ ニル)ペンタジエニウム パラトルエンスルホン酸 (有機カチオン性色素)	0.3
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.2
1, 3-ブタンジオールジメタクリレート	20
テトラヒドロフルフリルメタクリレート	13

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0032】

(実施例6)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロンB (塩素化ポリオレフィン)	100
アストラゾンオレンジG (有機カチオン性色素)	0.5
テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.6
イソボルニルアクリレート	25
テトラヒドロフルフリルアクリレート	18

接着は実施例2と同様に行った。結果を表2に示す。

【0033】

(実施例7)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロン214 (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェ ニル)ペンタジエニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0.3
テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.2
ジシクロペンテニルアクリレート	15
アクリロイルモルホリン	14

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0034】

(実施例8)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロン214 (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェ ニル)ペンタジエニウム パラトルエンスルホン酸 (有機カチオン性色素)	0.2
メチレンブルー (有機カチオン性色素)	0.1

17

18

テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素

(有機ホウ素化合物)

1. 2

1, 4-ブタンジオールジメタクリレート

1 5

テトラヒドロフルフリルアクリレート

1 5

接着は実施例2と同様に行った。結果を表2に示す。

【0035】

(実施例9)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロン224H (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニウム パラトルエンスルホン酸 (有機カチオン性色素)	0. 3
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1. 2
1, 3-ブタンジオールジメタクリレート	10
アクリロイルモルホリン	14

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0036】

(実施例10)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロン224H (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0. 3
クリスタルバイオレット	0. 1
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1. 6
ジシクロペンテニルアクリレート	15
アクリロイルモルホリン	14

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0037】

(実施例11)

成分	配合量 (重量部)
ハードレン13-MLJ (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニウム パラトルエンスルホン酸 (有機カチオン性色素)	0. 4
テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1. 6
テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテル アクリレート	25
テトラヒドロフルフリルメタクリレート	18

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

40 【0038】

(実施例12)

成分	配合量 (重量部)
ハードレン13-MLJ (塩素化ポリオレフィン)	100
メチレンブルー (有機カチオン性色素)	0. 3
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリトリルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1. 7
イソオクチルアクリレート	20
アクリロイルモルホリン	13

接着は実施例2と同様に行った。結果を表2に示す。

【0039】

(実施例13)

19

20

成分	配合量 (重量部)
ハードレン14-MLJ (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0.3
テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.7
イソアミルアクリレート	15
アクリロイルモルホルン	13

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。 10 【0040】

(実施例14)

成分	配合量 (重量部)
ハードレンB-2000 (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0.4
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホン酸 (有機ホウ素化合物)	1.7
トリプロピレングルコールジアクリレート	8
ノニルフェノキシエチルメタクリレート	12
アクリロイルモルホルン	13

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。 【0041】

(実施例15)

成分	配合量 (重量部)
ハードレンB-13 (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニリウム パラトルエンスルホウ素 (有機カチオン性色素)	0.4
トリエチル水素アンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.7
トリエチレングリコールジアクリレート	5
ペンタエリスリトールトリアクリレート	10
テトラヒドロフルフリルアクリレート	17

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。 【0042】

(実施例16)

成分	配合量 (重量部)
ハードレンB-4000 (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0.4
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.7
トリメチロールプロパントリアクリレート	5
ノニルフェノキシエチルメタクリレート	12
テトラヒドロフルフリルアクリレート	13

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。 【0043】

(実施例17)

成分	配合量 (重量部)
ハードレンCY-9122P (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0.4
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1.7
トリメチロールプロパントリアクリレート	5
ノニルフェノキシエチルメタクリレート	12
テトラヒドロフルフリルアクリレート	13

21

22

ニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0. 4
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリアニシルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1. 7
トリシクロ [5. 2. 1. 0 ^{2,6}] デカニルアクリレート	1 5
アクリロイルモルホリン	1 3

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0044】

(実施例18)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロンL (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェ ニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0. 3
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1. 2
ジシクロペンテニルアクリレート	1 5
アクリロイルモルホリン	1 4
2- (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) -ベンゾトリアゾール (紫外線吸収剤)	5

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

20 【0045】

(実施例19)

成分	配合量 (重量部)
スーパークロン214 (塩素化ポリオレフィン)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェ ニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0. 3
テトラエチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1. 2
ジシクロペンテニルアクリレート	1 5
アクリロイルモルホリン	1 4
2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert- アミルフェニル) -ベンゾトリアゾール (紫外線吸収剤)	5

接着は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0046】

(比較例1)

成分	配合量 (重量部)
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェ ニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機カチオン性色素)	0. 3
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1. 2
ジシクロペンテニルアクリレート	100
アクリロイルモルホリン	1 4

実施例1と同様に接着試験を行った。結果は組成物は消
色したが、硬化が不十分で接着しなかった。

【0047】

(比較例2)

成分	配合量 (重量部)
クリスタルバイオレット (有機カチオン性色素)	0. 3
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (有機ホウ素化合物)	1. 2
イソボルニルアクリレート	100

実施例2と同様に接着試験を行った。結果は組成物は消色したが、硬化は不十分で接着しなかった。

【0048】

【表2】

【0049】表2には樹脂成形物同士の接着及び樹脂組成物と鋼板との接着の場合の引張剪断接着強さを示す。樹脂成形物とガラスとの接着の場合は、5kgf/2.5cmの力で引張ったときのずれを観察したが、実施例1~19のいずれの場合もずれは生じなかった。

【0050】クリープ試験はMA410-PPF及びMK459B-PPFの接着片について行った。接着片について80°で330g/2.4cmの錘りを下げ、接着片の片側を8日間引っ張ったときのずれを観察した。結果は実施例1~19のいずれもずれを生じなかった。次に3層積層体の実施例を示す。前記実施例の接着剤を用いポリオレフィン3層積層体を下記の1~3の方法で作成した。

積層体作成法1

接着剤0.02gをMA410(1cm×2.5cm)に塗布し、80℃で2分間加熱後別のMA410を重ね0.5kg/cm²の圧力で10秒圧着した。これに10cmの距離から1Rランプの光を2.0分間照射して2層積層体を作成した。その時の引張り剪断接着強さ(温度23℃、JISK6850に準じて測定した)を測定した。上記の方法で作成したMA410の2層の積層体に上記の接着剤0.08gをMA410(4cm×2.5cm)に塗布し、80℃で2分間加熱後、130℃で10分間加熱したPPFを重ね0.5kg/cm²の圧力で10秒間圧着した。これにMA410側10cmの距離から1Rランプの光を4.0分間照射して3層積層体を作成した。その時のPPF-MA410の剥離接着強さ(180°剥離、温度23°、JISK6854に準じて測定した)を測定した。同様の方法でMA410の代わりにMG410、MK459Bを用いて作成した。

積層体作成法2

接着剤0.08gをMA410(4cm×2.5cm)に塗布し、80℃で2分間加熱後、130℃で10分間加熱したPPFを重ね0.5kg/cm²の圧力で10秒間圧着した。これにMA410側10cmの距離から1Rランプの光を3.0分間照射して2層積層体を作成した。その時の剥離接着強さを測定した。次いで、上記接着剤0.02gを別のMA410(1cm×2.5cm)に塗布し、80℃で2分間加熱後、上記の方法で作成したMA410とPPFの2層の積層体のMA410側を重ね0.5kg/cm²の圧力で10秒間圧着した。これにMA410側10cmの距離から1Rランプの光を2.0分間照射して3層積層体を作成した。その時のMA410同士間の引張り剪断接着強さを測定し

た。同様の方法でMA410の代わりにMG410、MK459Bに用いて作成した。

積層体作成法3

MA410の一方(4cm×2.5cm)に接着剤0.08gを塗布し、もう一方(1cm×2.5cm)に0.02g塗布し、80℃で2分間加熱後、130℃で10分間加熱したPPFと別のMA410で接着剤を塗布したMA410を挟み、0.5kg/cm²の圧力で10秒間圧着した。これにMA410側10cmの距離から1Rランプの光を4.0分照射して3層積層体を作成した。その時のMA410同士間の引張り剪断接着強さとMA410とPPF同士間の剥離接着強さを測定した。同様の方法でMA410の代わりにMG410、MK459Bに用いて作成した。以上における引張り剪断接着強さの値を表3に示す。剥離接着強さはいずれもPPFの材料破壊なので値は省略する。実施例1~17は、塩素化ポリオレフィン、有機カチオン性色素化合物、有機ホウ素化合物、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有する化合物からなる光重合性組成物であり、実施例18と実施例19は紫外線吸収剤を添加した光重合性組成物である。表2は、これらいずれの実施例においても、プロピレンホモポリマーのポリプロピレン樹脂、プロピレンランダムポリマーのポリプロピレン樹脂、プロピレンブロックコポリマーのポリプロピレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、硬質ポリ塩化ビニル樹脂、軟質ポリ塩化ビニル樹脂に対して、またこれらの樹脂に対して、コロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的表面処理やプライマー処理をせずに、また紫外線吸収剤に影響されずに光照射によって重合することを示している。また本発明の組成物はガラスと樹脂成形物との接着にも優れていることを示している。さらに、プロピレンホモポリマーのポリプロピレン樹脂と片側ポリ塩化ビニルコーティング発泡ポリプロピレン及びプロピレンブロックコポリマーのポリプロピレン樹脂と片側ポリ塩化ビニルコーティング発泡ポリプロピレンに対して、荷重330g、80℃、8日間の条件でずれを起こさず、耐クリープ性に優れていることを示している。

40 【0051】

【発明の効果】本発明の光重合性組成物は、塩素化ポリオレフィン、有機カチオン性色素化合物、有機ホウ素化合物、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有する化合物とを含むものである。ポリオレフィン系樹脂成形物及びポリ塩化ビニル樹脂成形物に対して、コロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的処理、プライマー処理などの樹脂の表面処理及び長時間を要する加熱重合をせずに、樹脂表面に直接塗布し、短時間の光照射を行うだけで接着、塗装、印刷を行うことができる。従って、作業

の能率化と工程の簡略化がはかれる。また、本発明の光重合性組成物は光重合性であっても紫外線を用いないのでポリオレフィン系樹脂成形物及びポリ塩化ビニル樹脂成形物に紫外線吸収剤が含まれていても、また組成物に紫外線吸収剤を含んでいても光重合の障害にはならない。また、紫外線重合が行えない材料に対しても適用できる。しかも本発明の光重合性組成物は、光照射と共に有機カチオン性色素化合物が消色し重合物が透明になるためポリオレフィン系樹脂成形部材及びポリ塩化ビニル樹脂

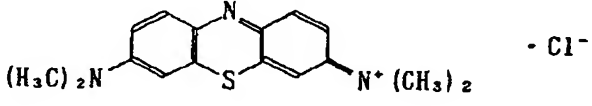
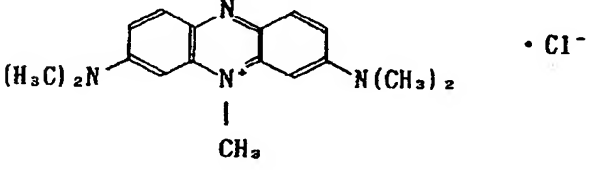
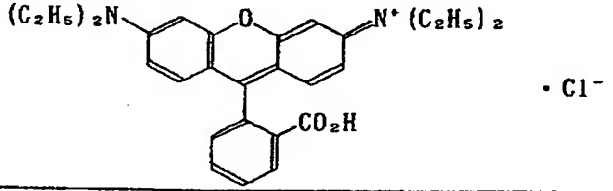
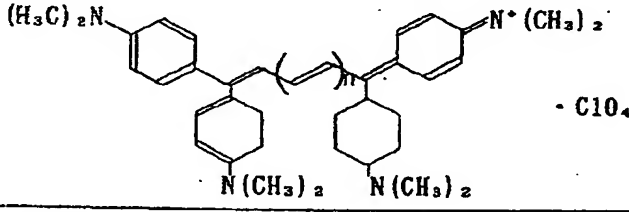
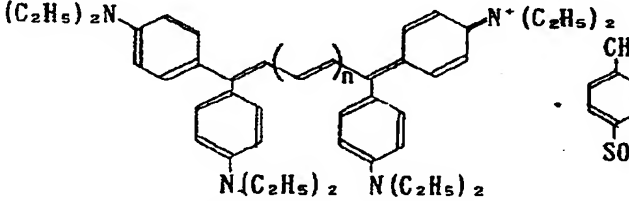
脂成形部材の色調を乱すことなく容易にかつ効果的に接着、塗装、印刷できる利点がある。本発明の共重合性組成物がポリオレフィンやポリ塩化ビニル樹脂に好適であるが、それ以外の樹脂、その他の材料の接着、塗布、印刷等にも勿論使用可能である。またポリオレフィン等に対してプライマーなどの表面処理なしでも接着等が可能であるが表面処理したものであってもよいことはいうまでもない。

【表1】

記号	構造式	$\lambda_{max} (nm)$
D 1		$n=1$ 479 $n=2$ 582 $n=3$ 695
D 2		$n=3$ 818
D 3		$n=1$ 512 $n=2$ 641 $n=3$ 741
D 4		$n=1$ 490
D 5		$n=2$ 645
D 6		$n=0$ 610 $n=1$ 693 $n=2$ 790 $n=3$ 883

【表1】

(つづき)

記号	構造式	λ_{max} (nm)
D 7		665
D 8		521
D 9		543
D 10		$n=0$ 740 $n=1$ 810 $n=2$ 911
D 11		$n=1$ 820

【表 1】

記号	構造式	λ_{max} (nm)
D 12	<p> $(C_2H_5)_2N$-C₆H₄-CH=CH-(CH=CH)_n-CH=CH-C₆H₄-N⁺(C₂H₅)₂ $N(C_2H_5)_2$-C₆H₄-CH=CH-(CH=CH)_n-CH=CH-C₆H₄-N⁺(C₂H₅)₂ nC_4H_9-B-C₆H₅ </p>	n=1 820
D 13	<p> $(H_3C)_2N$-C₆H₄-CH(X)-CH₂-C₆H₄-N(CH₃)₂ $\cdot Cl^-$ </p>	$X=CH_3$ 606 $X=NH_2$ 433 $X=F$ 588 $X=CN$ 716 $X=Br$ 630
D 14	<p> $(H_3C)_2N$-C₆H₄-CH(X)-CH₂-C₆H₄-N(CH₃)₂ $\cdot Cl^-$ </p>	$X=OH$ 603 $X=CN$ 643 $X=OCH_3$ 608 $X=N(CH_3)_2$ 590
D 15	<p> $(C_2H_5)_2N$-C₆H₄-CH(X)-CH₂-C₆H₄-N(C₂H₅)₂ $\cdot Cl^-$ </p>	$X=CH_3$ 625 $X=OCH_3$ 616 $X=Cl$ 639 $X=CF_3$ 643
D 16	<p> $(H_3C)_2N$-C₆H₄-CH(X)-CH₂-C₆H₄-N(CH₃)₂ $\cdot Cl^-$ </p>	617

【表 2】

接着評価 (樹脂成型物同志の接着、kgf/cm ²)					
実施例	MA410	MG410	S4002	S-604	タフニール
1	47	32	38	51	13
2	28	20	23	30	9
3	27	30	31	40	13
4	26	19	31	33	10
5	36	23	34	27	8
6	40	30	28	44	10
7	45	29	28	50	13
8	47	30	29	61	15
9	50	31	32	55	14
10	50	32	30	47	12
11	27	18	26	18	7
12	30	20	24	21	12
13	45	32	35	40	10
14	30	23	24	37	8
15	33	25	27	30	11
16	25	18	29	29	6
17	27	21	22	55	12
18	44	30	38	49	12
19	41	30	28	42	11

上記の実施例はいずれの場合も消色した。

【表2】

33
(つづき)

34

接着評価 (樹脂成形物と鋼板との接着、kgf/cm ²)					
実施例	MA410	MG410	S4002	S-604	タフニール
1	46	30	35	47	11
2	30	22	26	35	14
3	53	32	46	55	16
4	31	18	28	35	10
5	40	25	30	30	9
6	43	31	28	45	12
7	59	32	48	50	14
8	62	32	35	48	11
9	67	32	50	47	13
10	65	32	49	43	13
11	13	15	17	31	15
12	14	18	18	35	17
13	57	32	41	48	12
14	41	30	29	43	8
15	38	32	30	37	10
16	24	19	27	30	7
17	66	32	47	44	14
18	47	29	34	47	11
19	43	31	27	43	12

上記の実施例はいずれの場合も消色した。

【表3】

	使用した 接 着 剤	積層体 作成法	引張剪断接着強さ (kgf/cm ²)		
			MA410	MG410	MK459B
実施例 20	実 施 例 1と同じ	1	47	32	45
		2	47	32	45
		3	46	33	46
実施例 21	実 施 例 7と同じ	1	45	29	46
		2	45	29	46
		3	47	30	47
実施例 22	実 施 例 9と同じ	1	50	31	44
		2	50	31	44
		3	48	30	47
実施例 23	実 施 例 13と同じ	1	43	32	40
		2	43	32	40
		3	42	30	42
実施例 24	実 施 例 18と同じ	1	44	30	46
		2	44	30	46
		3	42	32	45

【手続補正書】

【提出日】平成9年7月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 エチレン性不飽和結合を有する重合可能な官能基1つ以上を有する化合物がアクリロイル基、メタクリロイル基またはその両方を有する化合物である請求項1～4に記載の光重合性組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

本発明に用いることのできる重合可

能な官能基を1つ以上有する化合物は基本的には前記のラジカル開始剤によりラジカル重合できる化合物であればいずれのものも使用できるが、その中でエチレン性不飽和結合を有する化合物が好ましく、とりわけ分子中に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。本発明に好適に用いることのできる分子中に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレ

ト、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、アクリロイルモルホリン、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] デカニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノメチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミ

ノメチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ノニルフェノキシエチルメタクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] デカニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクロキシプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールプロパントリメタクリレートなどを挙げることができる。